

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/018606

International filing date: 07 October 2005 (07.10.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-307078  
Filing date: 21 October 2004 (21.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 November 2005 (17.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 0 月 2 1 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 0 7 0 7 8

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 3 0 7 0 7 8

出 願 人  
Applicant(s): シ ナ ノ ケ ン シ 株 式 会 社

2 0 0 5 年 1 1 月 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】	特許願
【整理番号】	P0460285
【提出日】	平成16年10月21日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C23C 1/00
【発明者】	
【住所又は居所】	長野県小県郡丸子町大字上丸子 1 0 7 8 シナノケンシ株式会社 内
【氏名】	市来 浩一
【特許出願人】	
【識別番号】	000106944
【氏名又は名称】	シナノケンシ株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100077621
【弁理士】	
【氏名又は名称】	綿貫 隆夫
【選任した代理人】	
【識別番号】	100092819
【弁理士】	
【氏名又は名称】	堀米 和春
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	006725
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9702285

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

複数種の金属によって形成されていると共に、前記複数種の金属に含まれる少なくとも一種の金属から成る金属粒子を所定形状に圧縮成形して得た複合金属体であって、

該複合金属体には、カーボンナノチューブが分散されていることを特徴とする複合金属体。

【請求項 2】

カーボンナノチューブは、金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を介して混入されている請求項 1 記載の複合金属体。

【請求項 3】

修飾金属粒子が、カーボンナノチューブが分散した電解液に浸漬した陰極と陽極との間に電流を流す電解法によって得られた修飾金属粒子である請求項 2 記載の複合金属体。

【請求項 4】

複数種の金属から成る金属体中に、カーボンナノチューブが分散されている複合金属体を製造する際に、

該複数種の金属に含まれる一種の金属で形成された金属粒子であって、前記金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を、圧縮成形して多孔体を形成した後、

前記修飾金属粒子を形成する金属と異なる金属を溶融した溶融金属を、前記多孔体内に含浸することを特徴とする複合金属体の製造方法。

【請求項 5】

修飾金属粒子として、カーボンナノチューブが分散した電解液に浸漬した陰極と陽極との間に電流を流す電解法によって得た修飾金属粒子を用いる請求項 4 記載の複合金属体の製造方法。

【請求項 6】

溶融金属として、電解法によって修飾金属粒子を得られ難い金属を溶融した溶融金属を用いる請求項 4 又は請求項 5 記載の複合金属体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合金属体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は複合金属体及びその製造方法に関し、更に詳細にはカーボンナノチューブが分散された複合金属体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属内にカーボンナノチューブを分散させた複合金属体は、下記特許文献1に提案されている。

この複合金属体を製造する際に、直径が200～1000nmの金属粒子と直径が5～20nmのカーボンナノチューブとを単純に混合しても、両者の粒径差が極めて大きいため、両者が均一に混合された混合物を得ることは困難である。

このため、特許文献1では、金属粒子を溶かした酸溶液にカーボンナノチューブを添加し分散した後、乾燥し焼結することによって複合金属体を得ている。

【0003】

かかる特許文献1に提案されている複合金属体の製造方法は、その工程が極めて厄介であり、長時間を要し、複合金属体の製造コストが高価となる欠点が存在する。

この特許文献1の複合金属体の製造方法に対し、本出願人は、下記非特許文献1において、図5に示すカーボンナノチューブと銅等の金属とから成り、カーボンナノチューブの端部がウニ状に突出した修飾金属粒子を、カーボンナノチューブを特殊な分散剤により分散した金属イオンを含有する電解液を用いた電解法によって得ることができること、及びかかる修飾金属粒子を熱圧着して放熱性に優れた複合金属体を形成できることを提案した。

【特許文献1】 特開2000-223004号公報

【非特許文献1】 平成15年9月2日発行の信濃毎日新聞

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

非特許文献1によれば、金属内にカーボンナノチューブを分散させた複合金属体を容易に得ることができる。

ところで、修飾金属粒子を電解法によって容易に得ることができる金属粒子（例えば銅粒子）と、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属粒子（例えばアルミニウム粒子や合金粒子）とが存在することが知られている。

しかし、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属には、アルミニウムの様に、構造体の軽量化等を図る場合に必要な金属が存在する。

この様に、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属を含む複合金属体であっても、複合金属体中にカーボンナノチューブを分散できれば、優れた放熱性の他に種々の物性を有する複合金属体を得ることができる。

そこで、本発明の課題は、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属を含む複合金属体中にカーボンナノチューブが分散された複合金属体及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、前記課題を解決すべく検討を重ねたところ、電解法によって得られた、銅等から成る金属粒子の外方に一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子（以下、単に修飾金属粒子と称することがある）を圧縮成形して多孔体とした後、この多孔体を、電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難なアルミニウムを溶融した溶融アルミニウムに浸漬し、多孔体内に溶融アルミニウム含浸することによって、多孔体内に含浸したアルミニウム中にもカーボンナノチューブを分散できることを見出し、本

発明に到達した。

#### 【０００６】

すなわち、本発明は、複数種の金属によって形成されていると共に、前記複数種の金属に含まれる少なくとも一種の金属から成る金属粒子を所定形状に圧縮成形して得た複合金属体であって、該複合金属体には、カーボンナノチューブが分散されていることを特徴とする複合金属体にある。

かかる本発明において、カーボンナノチューブを、金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を介して混入することによって、圧縮成形する際にも、カーボンナノチューブと金属粒子との分離を防止できる。

この修飾金属粒子としては、カーボンナノチューブが分散した電解液に浸漬した陰極と陽極との間に電流を流す電解法によって得られた修飾金属粒子を好適に用いることができる。

#### 【０００７】

また、本発明は、複数種の金属から成る金属体中に、カーボンナノチューブが分散されている複合金属体を製造する際に、該複数種の金属を構成する一種の金属で形成された金属粒子であって、前記金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を、圧縮成形して多孔体とした後、前記修飾金属粒子を形成する金属と異なる金属を溶融した溶融金属を、前記多孔体内に含浸することを特徴とする複合金属体の製造方法にある。

かかる本発明において、修飾金属粒子として、カーボンナノチューブが分散した電解液に浸漬した陰極と陽極との間に電流を流す電解法によって得た修飾金属粒子を好適に用いることができる。

更に、溶融金属として、電解法によって修飾金属粒子を得られ難い金属を溶融した溶融金属を用いることによって、電解法によって修飾金属粒子を得られ難い金属であっても、カーボンナノチューブを容易に分散できる。

#### 【発明の効果】

#### 【０００８】

複数種の金属粒子とカーボンナノチューブとを単に混合した混合物を所定形状に圧縮成形しても、その工程でカーボンナノチューブは凝集して金属粒子と容易に分離する。このため、複数種の金属から成る金属体中にカーボンナノチューブが分散されている複合金属体を得ることは極めて困難である。

この点、本発明によれば、複数種の金属に含まれる少なくとも一種の金属で形成された金属粒子であって、この金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブで修飾されて成る修飾金属粒子を圧縮成形して得た多孔体を、この修飾金属粒子を形成する金属と異なる金属を溶融して得た溶融金属に浸漬し、多孔体内に溶融金属を含浸する。

このため、修飾金属粒子を電解法によって形成し難い金属も溶融金属として多孔体内に含浸でき、複数種の金属から成る金属体中にカーボンナノチューブが分散された複合金属体を容易に得ることができる。

かかる本発明によれば、電解法によって修飾金属粒子を形成し難いものの、修飾金属粒子を形成する金属と異なる物性を有する金属を溶融して得た溶融金属中に、修飾金属粒子を圧縮成形して得た多孔体を浸漬することによって、一種類の修飾金属粒子のみから成る成形体と異なる物性を呈する複合金属体を得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【０００９】

本発明に係る複合金属体の一例の概要を図１に示す。図１に示す複合金属体１０は、金属１２から成る金属粒子を所定形状に圧縮成形して得たものであって、二種の金属１２，１４によって形成されている。この複合金属体１０は、圧縮成形した後、得られた多孔体を必要に応じて焼成してもよい。

かかる複合金属体１０は、二種の金属１２，１４から成る金属体中にカーボンナノチュ

ーブ16, 16・・・が分散されていることが肝要である。

複合金属体10中にカーボンナノチューブ16, 16・・・が凝集し偏在している場合には、複合金属体10の電気伝導率や熱伝導率等の物性をカーボンナノチューブ16, 16・・・の混合によって充分に向上できない。

#### 【0010】

ところで、金属12から成る金属粒子、金属14から成る金属粒子及びカーボンナノチューブ16, 16・・・を単に混合した混合物を所定形状に圧縮成形しても、その工程でカーボンナノチューブ16, 16・・・は金属粒子と容易に分離する。両者の粒径差及び比重差が極めて大きいからである。

このため、本発明では、図2に示す修飾金属粒子18及び／又は図3に示す修飾金属粒子20を用いる。図2に示す修飾金属粒子18は、粒子状の金属粒子22の外周面を、カーボンナノチューブ16, 16・・・の少なくとも一部が外方に突出して修飾しているものである。

また、図3に示す修飾金属粒子20は、繊維状の金属繊維24の外周面を、カーボンナノチューブ16, 16・・・の少なくとも一部が外方に突出して修飾しているものである。

かかる図2及び図3に示す修飾金属粒子18、20は、それぞれ単独に用いることができ、両者を併用してもよい。

かかる図2及び図3に示す修飾金属粒子18、20では、カーボンナノチューブ16, 16・・・は、その基部側が金属粒子22又は金属繊維24に埋没して先端側が突出している状態及び／又はその両端側が金属粒子22又は金属繊維24に埋没して中途部が露出している状態にある。

尚、カーボンナノチューブ16, 16・・・の一部は、その全体が金属粒子22又は金属繊維24に埋没している。

#### 【0011】

かかる修飾金属粒子18、20に用いるカーボンナノチューブ16は、単層、多層どちらでもよく、その一端または両端がフラーレン状のカップで閉ざされていてもよい。

更に、カーボンナノチューブ16は、その長さが直径の100倍以上あるチューブ状の形態である。

このカーボンナノチューブ16は、その直径が数nmから数百nm（例えば300nm）以下のものを用いることが好ましい。

直径が15nm未満のカーボンナノチューブ16の場合は、導電性が低下する場合がある。この直径が15nm未満のカーボンナノチューブ16では、その結晶構造の螺旋方向を指定するカイラルベクトルを決定する二つの整数nとm（カイラル指数）が、 $n-m=3$ の倍数又は $n=m$ の場合に、導電性が生じる。

#### 【0012】

一方、直径が15nm以上のカーボンナノチューブ16では、カイラル指数が上記条件以外の場合であっても導電性を呈する。

このようなカーボンナノチューブ16は、黒鉛のように導電性に異方性はなく、表面のあらゆる方向に電流が流れる。

このため、カーボンナノチューブ16で外周面が修飾された修飾金属粒子18、20では、カーボンナノチューブ16、カーボンナノチューブ16同士、又は他の金属粒子と表面面で接触するため、少なくとも金属粒子22又は金属繊維24の最外層（接触層）がカーボンナノチューブ16で修飾されたものであればよい。

また、カーボンナノチューブ16によって修飾される金属粒子22又は金属繊維24は、カーボンナノチューブ16によって修飾され易い金属、例えば銅から成るものであってもよい。

尚、金属粒子22の形状は、球形の他に、非球形や薄片状であってもよく、その形状には囚われない。

#### 【0013】

図1に示す内部構造の複合金属体10を得るには、先ず、図2及び／又は図3に示す修

飾金属粒子 18, 20 を製造する。

図 2 及び/又は図 3 に示す修飾金属粒子 18, 20 は、カーボンナノチューブ 16, 16・・を分散した電解液に挿入した陰極と陽極との間に電流を流して電解し、陰極表面に修飾金属粒子 18, 20 を含む金属粒子（金属粉）を電解析出させることによって得ることができる。

#### 【0014】

かかる修飾金属粒子 18, 20 としては、電解法によって金属が析出し易い金属、例えば銅から成る修飾金属粒子 18, 20 であれば容易に得ることができる。

これに対し、銅から成る修飾金属粒子 18, 20 比較して、アルミニウムから成る修飾金属粒子 18, 20 を、通常の条件下での電解によって得ることは困難である。

また、合金から成る修飾金属粒子 18, 20 でも、原則として、通常の条件下での電解によって得ることは困難である。

#### 【0015】

この様にして得られた粒子状の修飾金属粒子 18, 18・・及び/又は繊維状の修飾金属粒子 20, 20・・を、圧縮成形して多孔体を得る。この多孔体に対しては、更に必要に応じて焼成してもよい。

かかる圧縮成形の工程でも、カーボンナノチューブ 16, 16・・は、その一部が金属粒子 22 又は金属繊維 24 に埋没しているため、圧縮成形等の力が加えられても、金属粒子 22 又は金属繊維 24 とカーボンナノチューブ 16, 16・・とが分離することを防止できる。

図 2 に示す修飾金属粒子 18, 18・・を圧縮成形して得た多孔体 30 の概要を図 4 に示す。得られた多孔体 30 では、修飾金属粒子 18, 18・・同士が互いに接触していると共に、修飾金属粒子 18, 18・・の間に空隙 32, 32・・が形成されている。この空隙 32 内には、カーボンナノチューブ 16, 16・・同士が絡み合って進入している。

#### 【0016】

次いで、図 4 に示す内部構造の多孔体 30 を、粒子状の修飾金属粒子 18 及び/又は繊維状の修飾金属粒子 20 を形成する金属と異なる金属を溶融して得た溶融金属に浸漬し、多孔体 30 内の空隙 32, 32・・に溶融金属を含浸する。この場合、多孔体 30 を真空吸引又は加圧しつつ溶融金属に浸漬し、多孔体 30 内に溶融金属を強制含浸することが好ましい。

その後、溶融金属が含浸された多孔体 30 を溶融金属から取り出して冷却することによって、図 1 に示す複合金属体 10 を得ることができる。

図 1 に示す複合金属体 10 の金属 14 は、多孔体 30 の空隙 32, 32・・の各々に充填された溶融金属が冷却されて形成されたものである。かかる空隙 32, 32・・の各々には、カーボンナノチューブ 16, 16・・同士が絡み合って進入しており、金属 14 中にもカーボンナノチューブ 16, 16・・が分散されている。

このため、例えば修飾金属粒子 18 を容易に形成し易い銅から成る金属粒子 22 を用い、金属粒子 22 の外周面をカーボンナノチューブ 16, 16・・で修飾した修飾金属粒子 18 によって多孔体 30 を形成した後、溶融アルミニウムを多孔体 30 内に含浸することにより、銅から成る金属 12 とアルミニウムから成る金属 14 とから成り、且つカーボンナノチューブ 16, 16・・が分散された複合金属体 10 を得ることができる。

#### 【0017】

これまでは、図 1 に示す複合金属体 10 の製造方法としては、金属 12 から成る金属粒子 22 又は金属繊維 24 をカーボンナノチューブ 16, 16・・で修飾した粒子状の修飾金属粒子 18 及び/又は繊維状の修飾金属粒子 20 を圧縮成形して得た多孔体 30 に、金属 14 を溶融した溶融金属を含浸させる製造方法を説明してきたが、金属 14 を溶融した溶融金属に粒子状の修飾金属粒子 18 及び/又は繊維状の修飾金属粒子 20 を添加し混練することによっても得ることができる。

更に、粒子状の修飾金属粒子 18 及び/又は繊維状の修飾金属粒子 20 と金属 14 から成る金属粒子とを混合した後、圧縮成形して所定形状の成形品とし、この成形品を加熱し



て金属 1 4 から成る金属粒子を溶融することによっても、図 1 に示す複合金属体 1 0 を得ることができる。この場合、金属 1 4 の融点が修飾金属粒子 1 8 , 2 0 を形成する金属 1 2 よりも低温であることが好ましい。

#### 【0 0 1 8】

また、粒子状の修飾金属粒子 1 8 又は繊維状の修飾金属粒子 2 0 を、カーボンナノチューブ 1 6 , 1 6 ・ ・ を非酸化雰囲気中に飛散し、この非酸化雰囲気中に、溶融金属を圧電ポンプにより粒子化又は繊維化して注入することによって、金属粒子 2 2 又は金属繊維 2 4 の表面にカーボンナノチューブ 1 6 を付着、固定することにより得ることができる。

更に、カーボンナノチューブ 1 6 , 1 6 ・ ・ を混練により分散させた溶融金属を、破碎し、粒子化又は繊維化することによっても形成できる。

かかる修飾金属粒子 1 8 , 2 0 の製造方法によれば、電解法によって修飾金属粒子 1 8 , 2 0 を得ることが困難な金属 1 4 であっても、修飾金属粒子 1 8 , 2 0 を得ることができる。

このため、金属 1 2 から成る粒子状の修飾金属粒子 1 8 及び／又は繊維状の修飾金属粒子 2 0 と、金属 1 4 から成る粒子状の修飾金属粒子 1 8 及び／又は繊維状の修飾金属粒子 2 0 とを混合し、圧縮成形することによって図 1 に示す複合金属体 1 0 を得ることができる。この場合でも、圧縮成形後に必要に応じて焼成してもよい。

#### 【0 0 1 9】

以上、説明してきた図 1 に示す複合金属体 1 0 を用い、修飾金属粒子 1 8 , 2 0 を形成する金属 1 2 のみを化学的に溶解又は溶融することによって除去し、金属 1 4 にカーボンナノチューブ 1 6 , 1 6 ・ ・ が分散された複合金属体としてもよい。

更に、金属 1 2 を除去した複合金属体に、金属 1 4 から成る溶融金属を含浸させてもよく、他種の金属から成る溶融金属を含浸させてもよい。

#### 【実施例 1】

##### 【0 0 2 0】

直径 2 0 0 n m のカーボンナノチューブ 1 6 , 1 6 ・ ・ を分散した電解液に挿入した陰極と陽極との間に電流を流して電解し、陰極表面に銅粒子を電解析出させた。この銅粒子についての電子顕微鏡写真によれば、図 2 に示す様に、銅粒子 2 2 の外方に一部が突出するカーボンナノチューブ 1 6 , 1 6 ・ ・ によって修飾されて成る修飾金属粒子 1 8 が得られた。

この修飾金属粒子 1 8 から成る金属粒子を圧縮成形して所定形状の成形品を得た。この成形品の断面を顕微鏡観察すると多数の間隙が形成された多孔体であった。

得られた成形品を真空吸引しつつ、7 5 0 ℃に保持されている溶融アルミニウムに約 1 時間浸漬し、成形品内に溶融アルミニウムを強制含浸させた。

次いで、溶融アルミニウムから取り出した成形品を冷却して、銅、アルミニウム及びカーボンナノチューブから成る複合金属体を得た。

この複合金属体の断面についての電子顕微鏡写真によれば、銅及びアルミニウム中にカーボンナノチューブが分散されていた。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0 0 2 1】

【図 1】 本発明に係る複合金属体の一例を説明する概略図である。

【図 2】 本発明で用いる修飾金属粒子の一例を説明する概略図である。

【図 3】 本発明で用いる修飾金属粒子の他の例を説明する概略図である。

【図 4】 修飾金属粒子を圧縮成形して得た他孔体を説明する概略図である。

【図 5】 従来の修飾金属粒子の電子顕微鏡写真である。

#### 【符号の説明】

##### 【0 0 2 2】

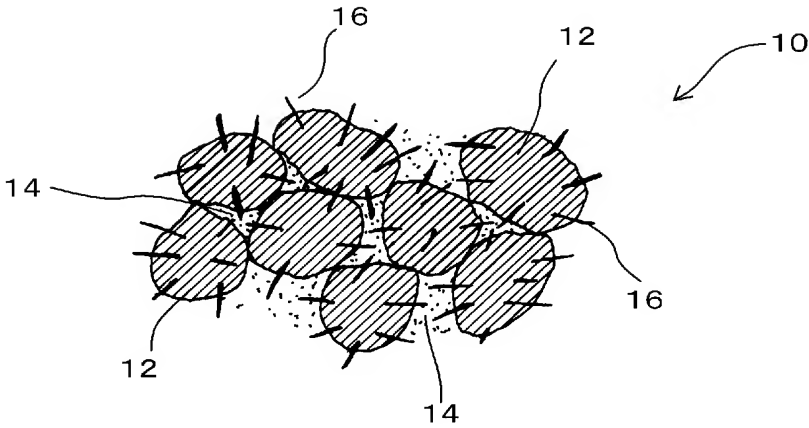
1 0 複合金属体

1 2 , 1 4 金属

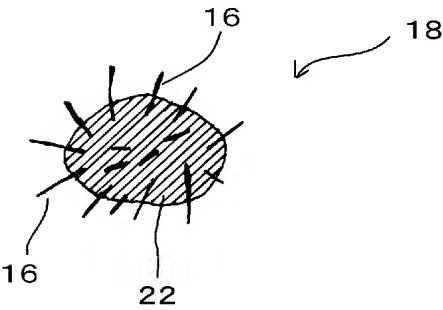
1 6 カーボンナノチューブ

1 8 , 2 0 修飾金屬粒子  
2 2 金屬粒子（銅粒子）  
2 4 金屬纖維  
3 0 多孔體  
3 2 空隙

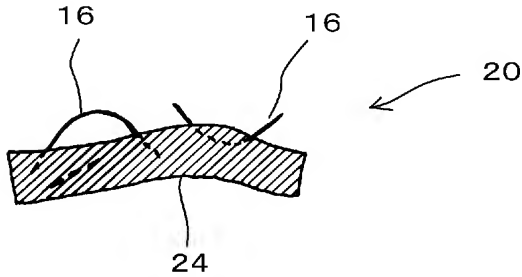
【書類名】 図面  
【図 1】



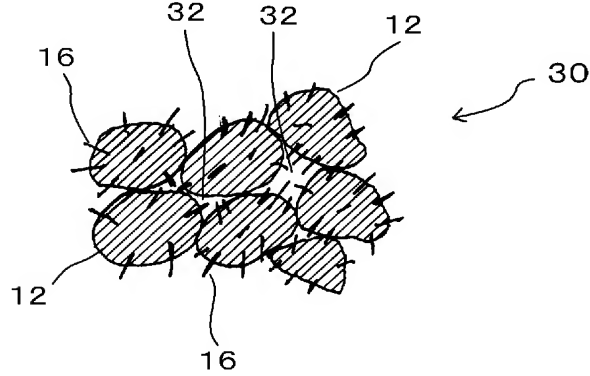
【図 2】



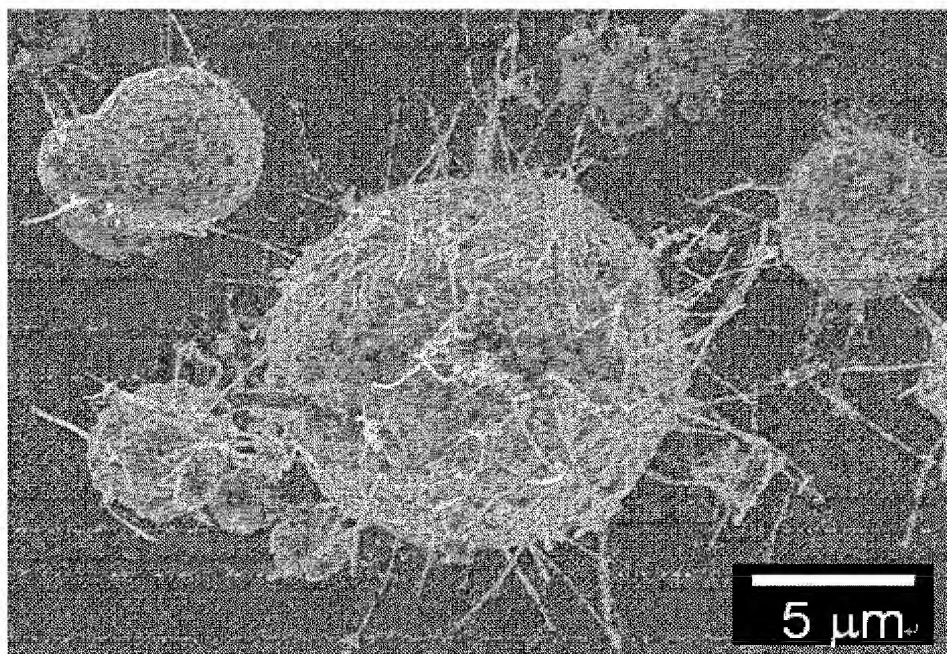
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解法によって修飾金属粒子を得ることが困難な金属を含む複合金属体中にカーボンナノチューブが分散された複合金属体の製造方法を提供する。

【解決手段】 金属 1 2， 1 4 から成る金属体中に、カーボンナノチューブ 1 6 が分散されている複合金属体 1 0 を製造する際に、該金属 1 2 で形成された金属粒子であって、前記金属粒子の外方に少なくとも一部が突出するカーボンナノチューブ 1 6 で修飾されて成る修飾金属粒子を、圧縮成形して多孔体を形成した後、前記多孔体内に金属 1 4 を溶融した溶融金属を含浸することを特徴とする。

【選択図】 図 1

## 出願人履歴

0 0 0 1 0 6 9 4 4

19900829

新規登録

長野県小県郡丸子町大字上丸子 1 0 7 8

シナノケンシ株式会社